

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000081

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0400841  
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

20 JAN. 2005

Fait à Paris, le

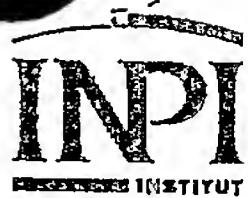
Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11354\*02
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <b>29 JAN 2004</b>		Réservé à l'INPI	
LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b>		N° D'ENREGISTREMENT <b>0400841</b>	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>29 JAN. 2004</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>IB/BD</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
CATALYSEUR SOUS FORME DE GRAINS COMPORTANT UN COEUR POREUX ACIDE ENTOURE D'UNE COUCHE EXTERNE UNIFORME			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="checkbox"/>	
Code APE-NAF		<input type="checkbox"/>	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	921852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAIS	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72	N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

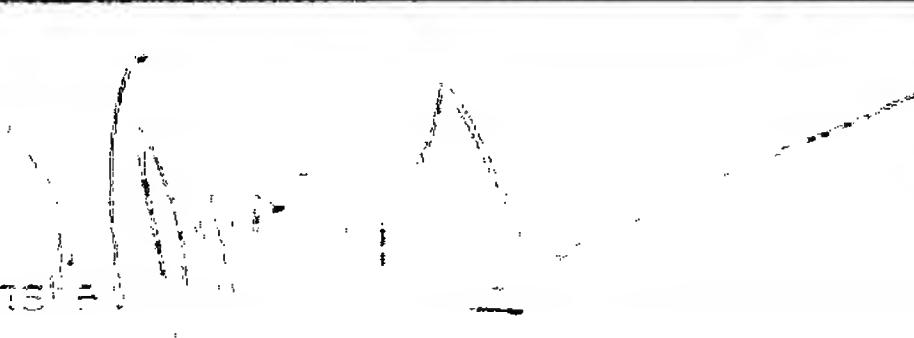
BREVET D'INVENTION  
 CERTIFICAT D'UTILITÉ

 REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
 page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	29 JAN 2004	
LIEU	75 INPI PARIS 26Bis SP	
		0400841
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 @ W / 010801

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		IB/BD
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	9218521 RUEIL MALMAISON
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Jean-François GUYOT - directeur Directeur - Propriété Industrielle		 

Domaine technique :

La présente invention se rapporte au domaine des catalyseurs se présentant sous la forme de grains comportant chacun un cœur, à base de solide poreux acide, 5 entouré d'au moins une couche externe uniforme.

Art antérieur :

La demande de brevet internationale WO 97/33684 décrit une méthode de 10 préparation d'un film à base de zéolithe sur la surface de différents substrats.

La demande de brevet internationale WO 99/28031 décrit un catalyseur comprenant des cristaux d'une première zéolithe et une couche discontinue de cristaux d'une deuxième zéolithe.

15

Les catalyseurs de l'art antérieur présentent un certain nombre d'inconvénients. En particulier, la non-uniformité de la couche externe ne permet pas d'obtenir une sélectivité diffusionnelle optimale.

20

Par non-uniformité de la couche externe, on entend une discontinuité ou variation de l'épaisseur de ladite couche autour du cœur. On entend par sélectivité diffusionnelle, le passage préférentiel de certains réactifs ou produits par rapport à d'autres. Elle est d'autant plus satisfaisante que le passage est plus rapide et que la séparation des espèces est plus efficace. La séparation est d'autant plus efficace 25 que le recouvrement de la couche est total et le passage est d'autant plus rapide que l'épaisseur de la couche est fine et donc uniforme.

30

De surcroît, les procédés existants ne sont généralement pas adaptés pour recouvrir d'une couche uniforme un cœur à base de solides poreux dont la taille est inférieure ou égale à 0,4 millimètres. Les procédés de préparation de l'art antérieur sont mis en œuvre sur des substrats poreux de taille relativement importante, de l'ordre du millimètre, de faible courbure, facilitant le recouvrement homogène par de fines couches de nano-cristaux.

Résumé de l'invention :

Il a été trouvé un catalyseur se présentant sous la forme de grains comportant chacun un cœur, à base de solide poreux acide, entouré d'au moins une couche externe uniforme ainsi qu'un procédé permettant la fabrication de grains dudit catalyseur, chaque grain étant formé d'un cœur de petite taille, c'est-à-dire de taille inférieure ou égale à 0,4 millimètre, et permettant de recouvrir ledit cœur d'au moins une couche externe présentant une épaisseur uniforme.

L'uniformité de l'épaisseur de la couche externe peut être évaluée à l'aide d'un critère, dit critère d'uniformité  $C$ , qui est défini comme étant proportionnel à une moyenne, sur un nombre  $N$  d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale,  $Ei_{max}$ , de la couche externe et l'épaisseur minimale,  $Ei_{min}$ , de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs  $Ei_{max}$  et  $Ei_{min}$ .

L'évaluation de ce critère d'uniformité peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que, par exemple, à partir d'une photographie ou d'une analyse d'images issue de caractérisation par microscopie électronique.

20

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend :

- a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,
- 25 b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur,
- c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et
- 30 d) une étape de croissance de cette germe sur le cœur de chaque grain.

Un objet de la présente invention porte sur un catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé d'un cœur recouvert d'au moins une couche externe, le cœur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une 5 taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, dans lequel la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C, qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant proportionnel à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la 10 différence entre l'épaisseur maximale,  $Ei_{max}$ , de la couche externe et l'épaisseur minimale,  $Ei_{min}$ , de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs  $Ei_{max}$  et  $Ei_{min}$ .

La moyenne à la base du critère d'uniformité C est généralement réalisée à partir d'un nombre significatif d'échantillons de grains de catalyseur. Le nombre N 15 d'échantillons de grains de catalyseur est, de préférence, supérieur ou égal à 100.

Le catalyseur selon l'invention présente une couche externe, dont le critère d'uniformité peut, par exemple, s'exprimer par l'expression suivante :

$$C = \frac{2}{N} * \sum_{i=1}^N \frac{Ei_{max} - Ei_{min}}{Ei_{max} + Ei_{min}}$$

20 dans laquelle :

$Ei_{min}$  représente l'épaisseur minimale de la couche externe autour d'un grain i, et  $Ei_{max}$  représente l'épaisseur maximale de cette même couche externe et N correspond au nombre d'échantillons de grains utilisés pour réaliser cette caractérisation statistique de l'uniformité.

25

L'évaluation du critère d'uniformité peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que, par exemple, à partir d'une photographie ou d'une analyse d'images issue de caractérisation par microscopie électronique.

30

Dans le cas où le critère d'uniformité est mesuré par microscopie électronique à balayage, les grains de catalyseurs sont dispersés dans une résine synthétique de

type Epon ou Araldite. Après polymérisation de la résine, les blocs contenant les grains de catalyseurs ont été démoulés et forment un cylindre d'environ 5mm de diamètre. Ils ont été coupés à l'aide d'un ultramicrotome (LKB 8800 ultrotome III) en utilisant tout d'abord un couteau de verre. La résine est taillée à son extrémité de manière à obtenir une petite surface ( $<0,5\text{ mm}^2$ ) en forme de trapèze. Après détection d'une zone d'intérêt, des coupes ultrafines d'environ 80 nm ont été réalisées à l'aide d'un couteau de diamant. Les coupes ont ensuite été déposées sur un support pour l'observation au microscope électronique à balayage. Afin d'observer les coupes, il est nécessaire de métalliser les coupes à l'or par évaporation sous vide (atmosphère d'argon). L'équipement employé est un microscope PHILIPS XL-30, de grossissement 10 à 50000 fois.

En utilisant le critère C présenté dans le paragraphe précédent, le catalyseur selon l'invention présente une couche externe uniforme avec un critère d'uniformité inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, de manière plus préférée inférieur à 0,1.

De préférence, au moins 95 %, de préférence au moins 97 %, de manière plus préférée au moins 99 %, voire 100%, de la surface du cœur des grains du catalyseur selon l'invention est recouvert par au moins une couche externe. Ce recouvrement confère à chaque grain une sélectivité diffusionnelle améliorée.

Selon l'invention, la composition chimique du cœur peut être la même ou différente de celle de la couche externe. De préférence, la composition chimique du cœur est différente de celle de la couche externe. La structure cristallographique du cœur peut être, quant à elle, indépendante de celle de la couche externe, c'est-à-dire qu'elle peut être identique ou différente.

Chaque grain du catalyseur selon l'invention peut présenter plusieurs couches extérieures. Conformément à l'invention, au moins une de ces couches est uniforme avec une uniformité en accord avec le critère présenté précédemment. Cette couche a une épaisseur d'environ 100 nm à 150 nm, et préférentiellement au moins 50 nm. De manière

plus préférée au moins 99%, voire 100 %, de la surface du cœur des grains ou de la couche inférieure sur laquelle elle est supportée.

De préférence, chaque grain du catalyseur selon l'invention comporte une 5 seule couche externe uniforme et recouvrant au moins 95 % de la surface du cœur des grains.

Le cœur d'un grain de catalyseur selon l'invention peut être toute structure poreuse, ayant une taille de pores comprise entre 0,1 nm et 50 nm.

10

La taille du cœur des grains du catalyseur selon l'invention est comprise entre 0,1 micron et 0,4 mm. De préférence, la taille du cœur des grains du catalyseur selon l'invention est comprise entre 0,2 et 100 microns, de manière plus préférée comprise entre 0,5 et 20 microns.

15

Le cœur de chacun des grains du catalyseur selon l'invention peut être un solide microporeux cristallisé ou un solide mésoporeux structuré. Le cœur d'un grain peut comprendre un seul cristal ou une pluralité de cristaux de manière à former un agglomérat. Dans le cas d'un solide microporeux cristallisé, le diamètre des 20 micropores dudit solide peut être compris entre 0,1 et 2 nm. Dans le cas d'un solide mésoporeux structuré, le diamètre des mésopores dudit solide peut être compris entre 2 et 50 nm.

Les solides microporeux cristallisés peuvent être choisis dans le groupe formé 25 par les alumino-phosphates, les métallo-alumino-phosphates, les silicates, les métallo-silicates, en particulier les zéolithes décrites dans l'atlas des zéolithes (Atlas of zéolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th revised edition, 2001) telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe Beta), au type structural MFI (zéolithe ZSM-5), au type structural EUO (zéolithe EU-1, zéolithe ZSM-50, zéolithe TPZ-3), au type structural NES (zéolithe NU-87), au type structural TON (zéolithe ZSM-22, zéolithe Theta-1, zéolithe NU-10), au type structural MTT (zéolithe ZSM-



23), au type structural FER (zéolithe Ferrierite), au type structural MWW (zéolithe MCM-22), au type structural MEL (zéolithe ZSM-11), au type structural MFS (zéolithe ZSM-57), au type structural MOR (zéolithe Mordénite), au type structural MTW (zéolithe ZSM-12), au type structural OFF (zéolithe Offrérite), au type structural MAZ (zéolithe Mazzite), au type structural EMT (zéolithe EMC-2) ou les zéolithes NU-86, 5 NU-88, IM-5, EU-2, ZBM-30, ZSM-48, IM-12.

Les solides mésoporeux structurés peuvent être, de préférence, choisis dans le groupe formé par les solides MCM-41, MCM-48 et SBA-15.

10

Selon la présente invention, le cœur d'un grain du catalyseur est acide. Le caractère acide du cœur peut être mesuré par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que, par exemple, par adsorption de pyridine ou de lutidine mesurée par analyse infrarouge ou par analyse thermogravimétrique.

15

De préférence, la couche externe de chaque grain du catalyseur de l'invention est un solide microporeux cristallisé. De préférence, le solide microporeux cristallisé de la couche externe présente des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 2 nm, de manière plus préférée entre 0,1 et 1,5 nm, de manière encore plus préférée 20 entre 0,1 et 1 nm.

La couche externe peut être choisie dans le groupe formé par les alumino-phosphates, les métallo-alumino-phosphates, les silicates, les métallo-silicates, en particulier les zéolithes décrites dans l'atlas des zéolithes (Atlas of zeolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th revised edition, 2001) 25 telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe Beta), au type structural MFI (zéolithe ZSM-5, zéolithe Silicalite-1), au type structural EUO (zéolithe EU-1, zéolithe ZSM-50, zéolithe 30 TPA-3), au type structural NES (zéolithe NU-87), au type structural TON (zéolithe ZSM-42, zéolithe Thicta-1, zéolithe NU-100), au type structural MTT (zéolithe ZSM-43, zéolithe amorphique FER (zéolithe Ferrierite), le type structural ZSM-35 (zéolithe 35 ZSM-35, zéolithe ZSM-36, zéolithe ZSM-37, zéolithe ZSM-38, zéolithe ZSM-39, zéolithe ZSM-40, zéolithe ZSM-41, zéolithe ZSM-42, zéolithe ZSM-43, zéolithe ZSM-44, zéolithe ZSM-45, zéolithe ZSM-46, zéolithe ZSM-47, zéolithe ZSM-48, zéolithe ZSM-49, zéolithe ZSM-50, zéolithe ZSM-51, zéolithe ZSM-52, zéolithe ZSM-53, zéolithe ZSM-54, zéolithe ZSM-55, zéolithe ZSM-56, zéolithe ZSM-57, zéolithe ZSM-58, zéolithe ZSM-59, zéolithe ZSM-60, zéolithe ZSM-61, zéolithe ZSM-62, zéolithe ZSM-63, zéolithe ZSM-64, zéolithe ZSM-65, zéolithe ZSM-66, zéolithe ZSM-67, zéolithe ZSM-68, zéolithe ZSM-69, zéolithe ZSM-70, zéolithe ZSM-71, zéolithe ZSM-72, zéolithe ZSM-73, zéolithe ZSM-74, zéolithe ZSM-75, zéolithe ZSM-76, zéolithe ZSM-77, zéolithe ZSM-78, zéolithe ZSM-79, zéolithe ZSM-80, zéolithe ZSM-81, zéolithe ZSM-82, zéolithe ZSM-83, zéolithe ZSM-84, zéolithe ZSM-85, zéolithe ZSM-86, zéolithe ZSM-87, zéolithe ZSM-88, zéolithe ZSM-89, zéolithe ZSM-90, zéolithe ZSM-91, zéolithe ZSM-92, zéolithe ZSM-93, zéolithe ZSM-94, zéolithe ZSM-95, zéolithe ZSM-96, zéolithe ZSM-97, zéolithe ZSM-98, zéolithe ZSM-99, zéolithe ZSM-100, zéolithe ZSM-101, zéolithe ZSM-102, zéolithe ZSM-103, zéolithe ZSM-104, zéolithe ZSM-105, zéolithe ZSM-106, zéolithe ZSM-107, zéolithe ZSM-108, zéolithe ZSM-109, zéolithe ZSM-110, zéolithe ZSM-111, zéolithe ZSM-112, zéolithe ZSM-113, zéolithe ZSM-114, zéolithe ZSM-115, zéolithe ZSM-116, zéolithe ZSM-117, zéolithe ZSM-118, zéolithe ZSM-119, zéolithe ZSM-120, zéolithe ZSM-121, zéolithe ZSM-122, zéolithe ZSM-123, zéolithe ZSM-124, zéolithe ZSM-125, zéolithe ZSM-126, zéolithe ZSM-127, zéolithe ZSM-128, zéolithe ZSM-129, zéolithe ZSM-130, zéolithe ZSM-131, zéolithe ZSM-132, zéolithe ZSM-133, zéolithe ZSM-134, zéolithe ZSM-135, zéolithe ZSM-136, zéolithe ZSM-137, zéolithe ZSM-138, zéolithe ZSM-139, zéolithe ZSM-140, zéolithe ZSM-141, zéolithe ZSM-142, zéolithe ZSM-143, zéolithe ZSM-144, zéolithe ZSM-145, zéolithe ZSM-146, zéolithe ZSM-147, zéolithe ZSM-148, zéolithe ZSM-149, zéolithe ZSM-150, zéolithe ZSM-151, zéolithe ZSM-152, zéolithe ZSM-153, zéolithe ZSM-154, zéolithe ZSM-155, zéolithe ZSM-156, zéolithe ZSM-157, zéolithe ZSM-158, zéolithe ZSM-159, zéolithe ZSM-160, zéolithe ZSM-161, zéolithe ZSM-162, zéolithe ZSM-163, zéolithe ZSM-164, zéolithe ZSM-165, zéolithe ZSM-166, zéolithe ZSM-167, zéolithe ZSM-168, zéolithe ZSM-169, zéolithe ZSM-170, zéolithe ZSM-171, zéolithe ZSM-172, zéolithe ZSM-173, zéolithe ZSM-174, zéolithe ZSM-175, zéolithe ZSM-176, zéolithe ZSM-177, zéolithe ZSM-178, zéolithe ZSM-179, zéolithe ZSM-180, zéolithe ZSM-181, zéolithe ZSM-182, zéolithe ZSM-183, zéolithe ZSM-184, zéolithe ZSM-185, zéolithe ZSM-186, zéolithe ZSM-187, zéolithe ZSM-188, zéolithe ZSM-189, zéolithe ZSM-190, zéolithe ZSM-191, zéolithe ZSM-192, zéolithe ZSM-193, zéolithe ZSM-194, zéolithe ZSM-195, zéolithe ZSM-196, zéolithe ZSM-197, zéolithe ZSM-198, zéolithe ZSM-199, zéolithe ZSM-200, zéolithe ZSM-201, zéolithe ZSM-202, zéolithe ZSM-203, zéolithe ZSM-204, zéolithe ZSM-205, zéolithe ZSM-206, zéolithe ZSM-207, zéolithe ZSM-208, zéolithe ZSM-209, zéolithe ZSM-210, zéolithe ZSM-211, zéolithe ZSM-212, zéolithe ZSM-213, zéolithe ZSM-214, zéolithe ZSM-215, zéolithe ZSM-216, zéolithe ZSM-217, zéolithe ZSM-218, zéolithe ZSM-219, zéolithe ZSM-220, zéolithe ZSM-221, zéolithe ZSM-222, zéolithe ZSM-223, zéolithe ZSM-224, zéolithe ZSM-225, zéolithe ZSM-226, zéolithe ZSM-227, zéolithe ZSM-228, zéolithe ZSM-229, zéolithe ZSM-230, zéolithe ZSM-231, zéolithe ZSM-232, zéolithe ZSM-233, zéolithe ZSM-234, zéolithe ZSM-235, zéolithe ZSM-236, zéolithe ZSM-237, zéolithe ZSM-238, zéolithe ZSM-239, zéolithe ZSM-240, zéolithe ZSM-241, zéolithe ZSM-242, zéolithe ZSM-243, zéolithe ZSM-244, zéolithe ZSM-245, zéolithe ZSM-246, zéolithe ZSM-247, zéolithe ZSM-248, zéolithe ZSM-249, zéolithe ZSM-250, zéolithe ZSM-251, zéolithe ZSM-252, zéolithe ZSM-253, zéolithe ZSM-254, zéolithe ZSM-255, zéolithe ZSM-256, zéolithe ZSM-257, zéolithe ZSM-258, zéolithe ZSM-259, zéolithe ZSM-260, zéolithe ZSM-261, zéolithe ZSM-262, zéolithe ZSM-263, zéolithe ZSM-264, zéolithe ZSM-265, zéolithe ZSM-266, zéolithe ZSM-267, zéolithe ZSM-268, zéolithe ZSM-269, zéolithe ZSM-270, zéolithe ZSM-271, zéolithe ZSM-272, zéolithe ZSM-273, zéolithe ZSM-274, zéolithe ZSM-275, zéolithe ZSM-276, zéolithe ZSM-277, zéolithe ZSM-278, zéolithe ZSM-279, zéolithe ZSM-280, zéolithe ZSM-281, zéolithe ZSM-282, zéolithe ZSM-283, zéolithe ZSM-284, zéolithe ZSM-285, zéolithe ZSM-286, zéolithe ZSM-287, zéolithe ZSM-288, zéolithe ZSM-289, zéolithe ZSM-290, zéolithe ZSM-291, zéolithe ZSM-292, zéolithe ZSM-293, zéolithe ZSM-294, zéolithe ZSM-295, zéolithe ZSM-296, zéolithe ZSM-297, zéolithe ZSM-298, zéolithe ZSM-299, zéolithe ZSM-300, zéolithe ZSM-301, zéolithe ZSM-302, zéolithe ZSM-303, zéolithe ZSM-304, zéolithe ZSM-305, zéolithe ZSM-306, zéolithe ZSM-307, zéolithe ZSM-308, zéolithe ZSM-309, zéolithe ZSM-310, zéolithe ZSM-311, zéolithe ZSM-312, zéolithe ZSM-313, zéolithe ZSM-314, zéolithe ZSM-315, zéolithe ZSM-316, zéolithe ZSM-317, zéolithe ZSM-318, zéolithe ZSM-319, zéolithe ZSM-320, zéolithe ZSM-321, zéolithe ZSM-322, zéolithe ZSM-323, zéolithe ZSM-324, zéolithe ZSM-325, zéolithe ZSM-326, zéolithe ZSM-327, zéolithe ZSM-328, zéolithe ZSM-329, zéolithe ZSM-330, zéolithe ZSM-331, zéolithe ZSM-332, zéolithe ZSM-333, zéolithe ZSM-334, zéolithe ZSM-335, zéolithe ZSM-336, zéolithe ZSM-337, zéolithe ZSM-338, zéolithe ZSM-339, zéolithe ZSM-340, zéolithe ZSM-341, zéolithe ZSM-342, zéolithe ZSM-343, zéolithe ZSM-344, zéolithe ZSM-345, zéolithe ZSM-346, zéolithe ZSM-347, zéolithe ZSM-348, zéolithe ZSM-349, zéolithe ZSM-350, zéolithe ZSM-351, zéolithe ZSM-352, zéolithe ZSM-353, zéolithe ZSM-354, zéolithe ZSM-355, zéolithe ZSM-356, zéolithe ZSM-357, zéolithe ZSM-358, zéolithe ZSM-359, zéolithe ZSM-360, zéolithe ZSM-361, zéolithe ZSM-362, zéolithe ZSM-363, zéolithe ZSM-364, zéolithe ZSM-365, zéolithe ZSM-366, zéolithe ZSM-367, zéolithe ZSM-368, zéolithe ZSM-369, zéolithe ZSM-370, zéolithe ZSM-371, zéolithe ZSM-372, zéolithe ZSM-373, zéolithe ZSM-374, zéolithe ZSM-375, zéolithe ZSM-376, zéolithe ZSM-377, zéolithe ZSM-378, zéolithe ZSM-379, zéolithe ZSM-380, zéolithe ZSM-381, zéolithe ZSM-382, zéolithe ZSM-383, zéolithe ZSM-384, zéolithe ZSM-385, zéolithe ZSM-386, zéolithe ZSM-387, zéolithe ZSM-388, zéolithe ZSM-389, zéolithe ZSM-390, zéolithe ZSM-391, zéolithe ZSM-392, zéolithe ZSM-393, zéolithe ZSM-394, zéolithe ZSM-395, zéolithe ZSM-396, zéolithe ZSM-397, zéolithe ZSM-398, zéolithe ZSM-399, zéolithe ZSM-400, zéolithe ZSM-401, zéolithe ZSM-402, zéolithe ZSM-403, zéolithe ZSM-404, zéolithe ZSM-405, zéolithe ZSM-406, zéolithe ZSM-407, zéolithe ZSM-408, zéolithe ZSM-409, zéolithe ZSM-410, zéolithe ZSM-411, zéolithe ZSM-412, zéolithe ZSM-413, zéolithe ZSM-414, zéolithe ZSM-415, zéolithe ZSM-416, zéolithe ZSM-417, zéolithe ZSM-418, zéolithe ZSM-419, zéolithe ZSM-420, zéolithe ZSM-421, zéolithe ZSM-422, zéolithe ZSM-423, zéolithe ZSM-424, zéolithe ZSM-425, zéolithe ZSM-426, zéolithe ZSM-427, zéolithe ZSM-428, zéolithe ZSM-429, zéolithe ZSM-430, zéolithe ZSM-431, zéolithe ZSM-432, zéolithe ZSM-433, zéolithe ZSM-434, zéolithe ZSM-435, zéolithe ZSM-436, zéolithe ZSM-437, zéolithe ZSM-438, zéolithe ZSM-439, zéolithe ZSM-440, zéolithe ZSM-441, zéolithe ZSM-442, zéolithe ZSM-443, zéolithe ZSM-444, zéolithe ZSM-445, zéolithe ZSM-446, zéolithe ZSM-447, zéolithe ZSM-448, zéolithe ZSM-449, zéolithe ZSM-450, zéolithe ZSM-451, zéolithe ZSM-452, zéolithe ZSM-453, zéolithe ZSM-454, zéolithe ZSM-455, zéolithe ZSM-456, zéolithe ZSM-457, zéolithe ZSM-458, zéolithe ZSM-459, zéolithe ZSM-460, zéolithe ZSM-461, zéolithe ZSM-462, zéolithe ZSM-463, zéolithe ZSM-464, zéolithe ZSM-465, zéolithe ZSM-466, zéolithe ZSM-467, zéolithe ZSM-468, zéolithe ZSM-469, zéolithe ZSM-470, zéolithe ZSM-471, zéolithe ZSM-472, zéolithe ZSM-473, zéolithe ZSM-474, zéolithe ZSM-475, zéolithe ZSM-476, zéolithe ZSM-477, zéolithe ZSM-478, zéolithe ZSM-479, zéolithe ZSM-480, zéolithe ZSM-481, zéolithe ZSM-482, zéolithe ZSM-483, zéolithe ZSM-484, zéolithe ZSM-485, zéolithe ZSM-486, zéolithe ZSM-487, zéolithe ZSM-488, zéolithe ZSM-489, zéolithe ZSM-490, zéolithe ZSM-491, zéolithe ZSM-492, zéolithe ZSM-493, zéolithe ZSM-494, zéolithe ZSM-495, zéolithe ZSM-496, zéolithe ZSM-497, zéolithe ZSM-498, zéolithe ZSM-499, zéolithe ZSM-500, zéolithe ZSM-501, zéolithe ZSM-502, zéolithe ZSM-503, zéolithe ZSM-504, zéolithe ZSM-505, zéolithe ZSM-506, zéolithe ZSM-507, zéolithe ZSM-508, zéolithe ZSM-509, zéolithe ZSM-510, zéolithe ZSM-511, zéolithe ZSM-512, zéolithe ZSM-513, zéolithe ZSM-514, zéolithe ZSM-515, zéolithe ZSM-516, zéolithe ZSM-517, zéolithe ZSM-518, zéolithe ZSM-519, zéolithe ZSM-520, zéolithe ZSM-521, zéolithe ZSM-522, zéolithe ZSM-523, zéolithe ZSM-524, zéolithe ZSM-525, zéolithe ZSM-526, zéolithe ZSM-527, zéolithe ZSM-528, zéolithe ZSM-529, zéolithe ZSM-530, zéolithe ZSM-531, zéolithe ZSM-532, zéolithe ZSM-533, zéolithe ZSM-534, zéolithe ZSM-535, zéolithe ZSM-536, zéolithe ZSM-537, zéolithe ZSM-538, zéolithe ZSM-539, zéolithe ZSM-540, zéolithe ZSM-541, zéolithe ZSM-542, zéolithe ZSM-543, zéolithe ZSM-544, zéolithe ZSM-545, zéolithe ZSM-546, zéolithe ZSM-547, zéolithe ZSM-548, zéolithe ZSM-549, zéolithe ZSM-550, zéolithe ZSM-551, zéolithe ZSM-552, zéolithe ZSM-553, zéolithe ZSM-554, zéolithe ZSM-555, zéolithe ZSM-556, zéolithe ZSM-557, zéolithe ZSM-558, zéolithe ZSM-559, zéolithe ZSM-560, zéolithe ZSM-561, zéolithe ZSM-562, zéolithe ZSM-563, zéolithe ZSM-564, zéolithe ZSM-565, zéolithe ZSM-566, zéolithe ZSM-567, zéolithe ZSM-568, zéolithe ZSM-569, zéolithe ZSM-570, zéolithe ZSM-571, zéolithe ZSM-572, zéolithe ZSM-573, zéolithe ZSM-574, zéolithe ZSM-575, zéolithe ZSM-576, zéolithe ZSM-577, zéolithe ZSM-578, zéolithe ZSM-579, zéolithe ZSM-580, zéolithe ZSM-581, zéolithe ZSM-582, zéolithe ZSM-583, zéolithe ZSM-584, zéolithe ZSM-585, zéolithe ZSM-586, zéolithe ZSM-587, zéolithe ZSM-588, zéolithe ZSM-589, zéolithe ZSM-590, zéolithe ZSM-591, zéolithe ZSM-592, zéolithe ZSM-593, zéolithe ZSM-594, zéolithe ZSM-595, zéolithe ZSM-596, zéolithe ZSM-597, zéolithe ZSM-598, zéolithe ZSM-599, zéolithe ZSM-600, zéolithe ZSM-601, zéolithe ZSM-602, zéolithe ZSM-603, zéolithe ZSM-604, zéolithe ZSM-605, zéolithe ZSM-606, zéolithe ZSM-607, zéolithe ZSM-608, zéolithe ZSM-609, zéolithe ZSM-610, zéolithe ZSM-611, zéolithe ZSM-612, zéolithe ZSM-613, zéolithe ZSM-614, zéolithe ZSM-615, zéolithe ZSM-616, zéolithe ZSM-617, zéolithe ZSM-618, zéolithe ZSM-619, zéolithe ZSM-620, zéolithe ZSM-621, zéolithe ZSM-622, zéolithe ZSM-623, zéolithe ZSM-624, zéolithe ZSM-625, zéolithe ZSM-626, zéolithe ZSM-627, zéolithe ZSM-628, zéolithe ZSM-629, zéolithe ZSM-630, zéolithe ZSM-631, zéolithe ZSM-632, zéolithe ZSM-633, zéolithe ZSM-634, zéolithe ZSM-635, zéolithe ZSM-636, zéolithe ZSM-637, zéolithe ZSM-638, zéolithe ZSM-639, zéolithe ZSM-640, zéolithe ZSM-641, zéolithe ZSM-642, zéolithe ZSM-643, zéolithe ZSM-644, zéolithe ZSM-645, zéolithe ZSM-646, zéolithe ZSM-647, zéolithe ZSM-648, zéolithe ZSM-649, zéolithe ZSM-650, zéolithe ZSM-651, zéolithe ZSM-652, zéolithe ZSM-653, zéolithe ZSM-654

structural MFS (zéolithe ZSM-57), au type structural MOR (zéolithe Mordénite), au type structural MTW (zéolithe ZSM-12), au type structural OFF (zéolithe Offrérite), au type structural MAZ (zéolithe Mazzite), au type structural EMT (zéolithe EMC-2), au type structural LTA (zéolithe A) ou les zéolithes NU-86, NU-88, IM-5, EU-2, ZBM-30, 5 ZSM-48, IM-12.

De préférence, le cœur et la couche externe sont des zéolithes. La zéolithe du cœur diffère de la zéolithe de la couche externe par le type structural, la composition chimique de la charpente cristalline et/ou par la nature des cations compensateurs ; 10 de manière très préférée, la zéolithe du cœur diffère de la zéolithe de la couche externe par la composition chimique de la charpente cristalline.

Les associations de zéolithes pour former l'ensemble cœur-couche externe peuvent être choisies à partir de toutes les zéolithes décrites dans l'atlas des 15 zéolithes (Atlas of zeolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th revised edition, 2001).

L'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains du catalyseur peut être variable en fonction des catalyseurs et également, pour un 20 catalyseur déterminé, en fonction des réactions envisagées et des conditions expérimentales, notamment de la température, de la pression et/ou de la vitesse de circulation du fluide. L'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est définie par la formule :  $C = \frac{2}{N} * \sum_{i=1}^N (Ei \text{ max} + Ei \text{ min})$

De préférence, l'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est comprise entre 0,01 et 100 microns, de manière plus préférée entre 0,1 et 25 10 microns.

Le cœur d'un grain et, du fait de l'uniformité de la couche externe, le grain lui-même peuvent présenter toute forme, de préférence une forme sphérique, 30 cylindrique ou ellipsoïdale, de manière plus préférée une forme sphérique.



Un grain se présente généralement sous la même forme que le cœur du fait de l'uniformité de la couche externe dudit grain.

Avantageusement, le cœur d'un grain du catalyseur représente au moins 10 % 5 et au maximum 99% du volume total dudit grain. Le rayon du cœur de ce grain peut représenter au moins 40%, de manière plus avantageuse au moins 60%, de manière encore plus avantageuse au moins 70% du rayon total dudit grain.

Le catalyseur selon l'invention peut contenir un ou plusieurs éléments, 10 notamment des métaux ou leurs cations, ou des composés de ces éléments, notamment des oxydes de métaux. Le catalyseur selon l'invention peut comporter au moins un métal choisi dans le groupe formé par les éléments Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

15 Le catalyseur selon l'invention peut comporter un ou plusieurs composants d'hydrogénéation/déshydrogénéation, tels que les métaux Ni, Co, Pt, Pd, Re et Rh.

Le catalyseur selon l'invention est généralement sous forme cationique, par exemple sous forme hydrogène ou sous forme ammonium.

20 Le catalyseur selon l'invention peut comporter un liant permettant de maintenir les grains ensemble, éventuellement sous une forme particulière, par exemple sous forme de pastille, de produit d'extrusion, de bille ou de poudre. Le liant peut également présenter une fonction de diluant inerte, par exemple pour contrôler l'activité par unité de poids de catalyseur. Ainsi le liant peut comporter un ou 25 plusieurs cations ou oxydes dérivés d'éléments choisis dans le groupe formé par Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

30 Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de préparation du catalyseur selon l'invention, comprenant la faire sous forme d'un sertiment dans la forme de

grains, chaque grain étant formé d'un cœur constitué d'un solide poreux acide, ledit cœur étant recouvert d'une couche externe uniforme. Ledit procédé comprend :

- 5 a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,
- b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur,
- 10 c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et
- d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.

L'ordre de présentation des étapes du procédé de l'invention ne correspond pas obligatoirement à l'ordre de réalisation de ces étapes. A titre d'exemple, l'étape 15 b) peut être réalisée directement sur le cœur d'un grain après l'étape a) de préparation dudit grain ou, alternativement, sur un composite comportant le cœur et sa couche externe, après l'étape d) du procédé.

20 Lors de l'étape a), le cœur de chacun des grains du catalyseur selon l'invention peut être préparé par tout moyen connu de l'homme du métier. Les 25 cristaux et agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains sont préparés lors d'une seule étape de synthèse correspondant à l'étape a).

Lors de l'étape b) de l'invention, on réalise une modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur. Cette 30 modification peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Par exemple, dans le cas d'un cœur à base de zéolithe comportant des ions de métaux alcalins, l'étape b) de modification doit généralement permettre d'éliminer, 35 au moins en partie, ces métaux alcalins.



La modification de l'étape b) confère au cœur au moins une acidité partielle. Cette acidité peut également être totale, c'est-à-dire que tous les sites d'échanges du cœur sont associés à un proton.

5        Cette étape b) de modification peut être réalisée au moyen d'au moins un échange d'ions avec un acide, notamment un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique et/ou à l'aide d'un composé d'ammonium obtenu par échange d'ions avec une solution d'un sel d'ammonium tel que du chlorure d'ammonium. L'échange d'ions peut être effectué au moyen d'une mise en suspension épaisse, à une ou 10 plusieurs reprises, dans une solution d'échange d'ions. La zéolithe du cœur est généralement calcinée avant l'échange d'ions afin d'éliminer toute substance organique absorbée dans la mesure où l'échange d'ions s'en trouve facilité. L'échange ionique peut être réalisé par tout moyen et dans toute condition opératoire connue de l'homme du métier.

15

Avant la mise en œuvre de l'étape c) du procédé de l'invention, le cœur peut éventuellement subir divers traitements. Pour un cœur à base de zéolithe ou de matériau mésoporeux, des traitements de modification thermique et/ou chimique classique connus de l'homme du métier peuvent être envisagés, en particulier, des 20 opérations d'échanges ioniques pour mettre les zéolithes sous la forme cationique recherchée.

Des traitements de surface peuvent éventuellement être opérés pour extraire les éléments néfastes à la mise en œuvre des étapes c) et d) du procédé de 25 l'invention, afin de favoriser la réactivité du cœur et/ou l'ancrage des nano-cristaux à partir desquels va croître la couche externe.

Lors de l'étape c) du procédé de l'invention, on adhère des germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant 30 constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe.

Les nano-cristaux peuvent présenter une taille comprise entre 40 et 500 nm, de préférence entre 50 et 400 nm, de manière plus préférée entre 60 et 200 nm.

Cette adhésion peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

5 A titre d'exemple, cette adhésion peut être réalisée à l'aide d'agents de liaison chimique, ou agent de greffage.

Alternativement, cette adhésion peut être réalisée à l'aide d'agents d'inversion de charge de surface, tels que, par exemple, les polymères cationiques décrits par V. 10 Valtchev et al ("Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 135, p298).

Cette adhésion peut être réalisée par exemple par mélange de la zéolithe de 15 cœur avec les germes de la zéolithe de la couche; en milieu agité et aqueux, après l'adsorption d'un polymère sur l'une des deux zéolithes, qui inverse la charge de surface et assure une liaison électrostatique. L'adsorption peut être réalisée en milieu agité aqueux, avec l'une des deux zéolithes, par exemple avec un polymère cationique, à un pH supérieur à 7.

20 Les nano-cristaux constituant les germes sont généralement des zéolithes qui peuvent être synthétisées par une méthode de synthèse de zéolithes colloïdales, par exemple par une méthode dite de « solution claire» telle qu'elle est décrite dans l'article "small particles technology", J. E. Otterstedt, D. A. Brandreth, Plenum Press, 25 1998.

30 Lors de l'étape d) de l'invention, les germes adhérés sur le cœur de chaque grain subissent une croissance. La croissance de la couche externe, qui est généralement une zéolithe, peut être réalisée en une ou plusieurs opération(s), par exemple par immersion du cœur, sur lequel les germes ont été déposés, dans un milieu agité et aqueux, dans des conditions hydrothermales.



En plus des opérations de modification réalisées au cours de l'étape b) du procédé de l'invention, le procédé peut comporter des étapes supplémentaires pour introduire une phase active complémentaire dans chaque grain, et éventuellement dans le liant, formant le catalyseur. Ces étapes complémentaires peuvent être réalisées à n'importe quel stade dans le procédé de l'invention. Elles peuvent porter sur le cœur du grain, sur la couche externe de ce grain, sur l'ensemble du grain, à savoir le cœur et la couche externe ou sur le liant.

D'une manière générale, on peut remplacer le(s) cation(s) des cristaux de cœur et/ou de la couche externe du catalyseur par tout cation ou tout cation métallique, notamment ceux des groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, y compris les terres rares, et ceux du groupe VIII, y compris les métaux nobles, de la classification périodique des éléments. On peut également remplacer ce ou ces cation(s) par l'étain, le plomb et le bismuth. L'échange est généralement réalisé avec une solution contenant un sel du cation approprié, de la manière connue de l'homme du métier. L'échange peut être fait sélectivement sur le cœur avant dépôt de la couche externe ou à la fois sur le cœur et sur la couche externe.

Le procédé de l'invention peut comporter une étape de dépôt d'un ou plusieurs éléments, notamment des métaux ou leurs cations, ou des composés de ces éléments, notamment des oxydes de métaux. Le catalyseur selon l'invention peut comporter au moins un métal choisi dans le groupe formé par les éléments Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

25

Ce dépôt peut être réalisé au niveau du cœur et/ou au niveau de la couche externe entourant ledit cœur. L'étape de dépôt de ces élément(s) peut être réalisée par un échange d'ions ou par une imprégnation avec ledit élément, cation ou composé, ou avec un précurseur approprié dudit cation ou composé. Un tel échange d'ions ou une telle imprégnation peut être réalisée(s) sur la surface du cœur ou sur la couche ou une telle imprégnation peut être réalisée(s) sur la surface du cœur ou sur la

sous forme hydrogène et/ou sous forme ammonium et/ou sous toute autre forme échangée (métallique ou non).

Dans la plupart des cas d'un échange d'ions, il est préférable de n'effectuer 5 qu'un échange partiel du métal, les sites restants étant occupés par un autre cation, notamment les cations hydrogène ou ammonium. Dans certains cas, il peut être souhaitable d'introduire deux cations métalliques ou plus par échange d'ions.

Dans les cas où la zéolithe du cœur et/ou la couche enveloppant ledit cœur 10 sont imprégnés avec un composé métallique, le composé métallique peut être ajouté avec une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 10 % en poids, de manière plus préférée inférieure à 5 % en poids, par rapport au poids de catalyseur final.

15 L'imprégnation et l'échange peuvent être réalisés par tout moyen connu par l'homme du métier.

Le procédé de l'invention peut inclure un traitement d'activation. Ces 20 traitements comprennent la réduction, par exemple dans une atmosphère comportant de l'hydrogène, afin de produire un métal ou d'autres formes réduites. Ces traitements peuvent être réalisés à n'importe quel stade de la préparation du catalyseur. Ces traitements peuvent éventuellement être réalisés ultérieurement lors de la mise en œuvre du catalyseur, à l'intérieur d'une zone réactionnelle.

25 Le procédé de l'invention peut inclure une étape de mise en forme à l'aide d'un liant permettant de maintenir les grains ensemble. Cette mise en forme peut comprendre le mélange des grains de catalyseur avec le liant suivi, par exemple, d'une extrusion, une granulation, un séchage par atomisation ou une coagulation en goutte dudit mélange. Le liant peut éventuellement être mélangé préalablement avec 30 un composé actif et présenter la fonction d'un diluant inerte, pour contrôler l'activité par unité de poids de catalyseur.



Le liant peut être toute substance utilisée de manière classique comme support de catalyseur, telle que la silice, les différentes formes d'alumine, des argiles telles que les bentonites, les montmorillonites, la sépiolite, l'attapulgite, de la terre à foulon et des matières poreuses synthétiques telles que silice-alumine, silice-zircone, 5 silice-thorine, silice-glucine ou silice-dioxyde de titane. Des combinaisons de ces liants peuvent être envisagées dans le cadre de la présente invention.

Toute méthode appropriée pour mélanger les grains avec un liant, connue de l'homme du métier, peut être mise en œuvre, notamment les méthodes adaptées à la 10 mise en forme du catalyseur sous une forme d'extrudés, de pastilles, de granulés, de billes ou de poudre.

Dans le cas où le catalyseur comporte un composé métallique, par exemple un composant d'hydrogénéation/ déshydrogénéation ou un autre métal ayant une 15 activité catalytique, et un liant, le composé métallique peut être échangé ou imprégné dans les grains ou dans le mélange avec un liant et/ou dans la composition grain-liant. Dans le cas où au moins une partie des composés métalliques est imprégné ou échangé dans le liant, cette partie ou la totalité de ces composés peuvent être un ou plusieurs cations ou oxydes dérivés d'éléments choisis dans le groupe formé par Cu, 20 Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

Après la formation de la couche externe des grains du catalyseur, des opérations de modification thermique et chimique peuvent être conduites, pour 25 décomposer par exemple les agents structurants, ou les agents de liaison organique, ou le matériau support organique s'il en est utilisé un, et pour mettre les zéolithes sous leur forme cationique recherchée.

Le catalyseur peut être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. En particulier par granulation, par extrusion, par séchage sur granulage, 30 par vaporisation de goutte à goutte. La partie en forme est caractérisée par une taille dans la gamme de 0,5 à 10 mm et une densité dans la gamme de 0,5 à 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

forme peuvent également subir des traitements thermiques et chimiques, avant utilisation dans les procédés catalytiques.

5 Exemple 1 : synthèse d'un catalyseur comprenant des grains constitués d'une couche de zéolithe Beta sur un cœur de zéolithe Y

Le cœur est une zéolithe Y (type structural FAU), qui a subi un traitement de modification lui conférant l'acidité désirée (zéolithe USY). Elle provient de la société Zeolyst (© CBV780), est définie par un rapport Si/Al de 45 et se présente sous une forme d'agglomérats de 4-6  $\mu\text{m}$  et ayant des cristaux de 0,4-0,6  $\mu\text{m}$ .

10 La couche externe est une zéolithe Beta. La formation de la couche comprend la préparation des germes, l'adhésion des germes sur le cœur de zéolithe USY, la croissance des germes.

15 La préparation des germes de zéolithe Beta ayant un rapport Si/Al d'environ 17 se fait de la manière suivante : 0,41g d'isopropoxyde d'aluminium (Aldrich) est hydrolysé dans 6,50g de solution de TEAOH à 20% (Fluka, hydroxyde de tétraéthylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse), une deuxième solution 20 contenant 6,10g de silice colloïdale fraîchement lyophilisée (Akzo Nobel, Bindzil 30/220) dissoute dans 20,00g de solution de TEAOH à 20% est préparée. Les deux solutions sont ensuite mélangées de manière à obtenir une solution claire. La composition finale de cette solution est :

25 9 TEAOH : 0,25  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 25  $\text{SiO}_2$  : 295  $\text{H}_2\text{O}$

Le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve, la synthèse des germes se fait à 80°C durant 15 jours. Une fois la synthèse terminée, les germes sont lavés, dispersés et récupérés par des 30 centrifugations successives jusqu'à un pH voisin de 7. Le pH de la suspension colloïdale des germes de zéolithe Beta est ensuite ajusté à 9,5 par ajout d'une

solution d'ammoniaque 0,1%. Il en résulte une suspension colloïdale de nanocristaux constituant les germes de taille moyenne de 100 nm.

5 L'adhésion est assurée par inversion de charge des agglomérats de cristaux de zéolithe USY. Une solution de polymère cationique (chlorure de poly(diallyldimethylammonium, commercialisé par la société Aldrich) à 0,5% en masse dans l'eau est préparée. Le pH de cette solution est ramené à 9,5 par ajout d'une solution 0,1% d'ammoniaque.

10 La zéolithe USY et la solution de polymère cationique sont mises en contact pendant 1 heure dans un rapport massique (solution de polymère cationique)/(cristaux) de 133. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de polymère cationique est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

15

La zéolithe USY traitée par le polymère cationique est mise en contact pendant 1 heure avec la suspension colloïdale de germes de zéolithe Beta dans un rapport massique (suspension colloïdale)/(cristaux) de 33. Le solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérés à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY est récupéré par décantation. L'excès de germes de zéolithe Beta est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

25 Pour éliminer le polymère cationique et former des liaisons stables entre le cœur de zéolithe USY et les germes de zéolithe Beta, le solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérés à la surface du cœur de zéolithe USY sont soumis à un traitement thermique (sous air) comprenant :

- une montée en température de l'ambiente à 200°C en 10 minutes,
- un pailler de 1 heure,
- une montée de 200°C à 350°C en 4 heures,
- et un refroidissement pendant 30 minutes.

La croissance des germes débute par une immersion du solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérés à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY dans une quantité de solution de synthèse définie ci-dessus telle que  
5 sa masse est 100 fois supérieure à celle des cristaux puis maintenus à 100°C pendant 7 jours. Le composite solide constitué d'une couche de zéolithe Beta adhérée à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY est récupéré par décantation et lavé avec de l'eau distillée. Le composite est ensuite filtré et séché à 100°C pendant 12 heures et calciné dans les conditions du traitement thermique ci-  
10 dessus.

La couche formée présente une épaisseur moyenne de 500 nm et un critère d'uniformité de 0,1.

15 Le composite constitué d'une couche de zéolithe Beta adhérée à la surface des agglomérats de zéolithe USY est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la société Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale du composite Beta/USY est de 50% poids.

20

**Exemple 2 : synthèse d'un catalyseur comprenant des grains constitués d'une couche de zéolithe Silicalite-1 sur un cœur de zéolithe Beta**

25 Le cœur est une zéolithe Beta (type structural BEA) préparée selon la méthode suivante. De l'aluminium métal est dissout dans une solution de TEAOH à 20% (hydroxyde de tétraéthylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse) à température ambiante, puis centrifuger pour éliminer les impuretés restantes. Le TEOS (tétraéthoxysilane) est ensuite ajouté, le mélange est laissé sous agitation  
30 jusqu'à obtention d'un gel dense (évaporation de l'alcool et de l'eau à température ambiante pour obtenir les 6 moles d'eau nécessaires). L'ajout de HF provoque la formation d'un solide qu'il faut briser le plus finement possible avant de l'introduire



5 dans la chemise de l'autoclave. La synthèse se fait à 140°C durant 9,5 jours, la composition finale du gel est :

0,55 TEAOH : 0,02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 SiO<sub>2</sub> : 0,6 HF : 6 H<sub>2</sub>O

10

Le mélange réactionnel est introduit dans un autoclave chemisé de téflon et mis à l'étuve. L'eau présente joue le rôle de solvant et assure une pression autogène : la pression à l'intérieur de l'autoclave est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de la synthèse. Une fois la synthèse terminée, les cristaux sont récupérés sur un filtre, lavés puis séchés.

15 La zéolithe Beta peut être définie par un rapport molaire Si/Al de 25 et une taille moyenne de 20 µm.

20

Les cristaux de zéolithe Beta sont soumis aux opérations de modification, c'est-à-dire à des traitements thermiques et des opérations d'échanges ioniques. Le premier traitement thermique sous air comprend :

- 25 ◦ une montée en température de l'ambiente à 200°C en 10 minutes,
- un palier de 1 heure,
- une montée de 200°C à 550°C en 4 heures,
- et un palier à 550°C pendant 4 heures.
- Le retour à température ambiante se fait avec l'inertie du four.

Ces cristaux présentent une surface spécifique d'environ 600 m<sup>2</sup>/g.

25

30 L'échange ionique est opéré par mise en suspension de la zéolithe Beta dans une solution de nitrate d'ammonium, de concentration 10 M, à environ 100°C, pendant 4h. Les cristaux sont récupérés par filtration, lavés à l'eau permutée puis séchés dans une étuve à 100°C pendant 16h, et sont soumis deux autres fois aux échanges ioniques, filtrées, lavées et séchées.

Un deuxième traitement thermique est alors assuré dans les même conditions que le premier.

5 La couche externe est la zéolithe Silicalite-1. La formation de la couche comprend la préparation des germes, leur adhésion sur le cœur de zéolithe Beta et la croissance des germes.

10 Une suspension aqueuse de germes constitués de nanocristaux ayant une taille de 100 nm de zéolithe de type structurale MFI purement silicique (Silicalite-1) est préparée. La masse de zéolithe en suspension est de 4%.

15 La préparation des nanocristaux de silicalite-1 se fait de la manière suivante : 40,00g de TEOS (Fluka, Tetraéthoxysilane) sont hydrolysés dans 70,28g de solution de TPAOH à 20% (Fluka, hydroxyde de tétrapropylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse), 10,16g d'eau sont ajoutés et la solution est ensuite agitée de manière à obtenir une solution claire. La composition finale de la solution est :

9 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 480 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH

20 Le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve, la synthèse se fait à 80°C durant 4 jours. Une fois la synthèse terminée, les cristaux sont lavés, dispersés et récupérés par des centrifugations successives jusqu'à obtenir un pH voisin de 7. Le pH de la suspension colloïdale de nanocristaux de silicalite-1 est ensuite ajusté à 9,5 par ajout d'une solution d'ammoniaque 0,1%.

25 L'adhésion des germes de zéolithe Silicalite-1 est assurée par inversion de charge de la zéolithe de cœur Beta. Les cristaux de zéolithe Beta (type structural BEA) sont soumis au traitement décrit ci-dessous.



Une solution de polymère cationique (chlorure de poly(diallyldimethylammonium, commercialisé par la société Aldrich) à 0,5% en masse dans l'eau est préparée. Le pH de cette solution est ramené à 9,5 par ajout d'une solution 0,1% d'ammoniaque.

5 Les cristaux de zéolithe Beta et la solution de polymère cationique sont mis en contact pendant 1 heure dans un rapport massique (solution de polymère cationique)/(cristaux) de 133. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de polymère cationique est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

10

Les cristaux de zéolithe Beta traités par le polymère cationique sont mis en contact pendant 1 heure avec la solution colloïdale dans un rapport massique (solution colloïdale)/(cristaux) de 33. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de zéolithe de type structural MFI est éliminé par une succession de lavage des cristaux 15 avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

Pour éliminer le polymère cationique et former des liaisons stables entre le cœur de zéolithe Beta et les germes de silicalite-1, le solide composite est soumis au traitement thermique décrit ci-dessus.

20

La croissance des germes débute par une immersion du solide composite constitué de germes de zéolithe Silicalite-1 adhérés à la surface des cristaux de zéolithe Beta dans une solution claire de synthèse définie par la composition molaire 3TPAOH : 25SiO<sub>2</sub> : 1500H<sub>2</sub>O : 100EtOH, telle que sa masse est 100 fois supérieure à celle des cristaux puis maintenus à 200°C pendant 45 minutes. 25

Cette solution est obtenue par mélange de 28,92 g de TEOS, 136,54 g d'eau distillée et 16,94 g de TPAOH à 20% en masse dans l'eau.

30

Le composite constitué d'une couche de zéolithe Silicalite-1 adhérée à la surface des cristaux de zéolithe Beta est récupéré par décantation et lavé avec de l'eau distillée.

— FIN DU DOCUMENT —

Les opérations d'adhésion et de croissance sont répétées une seconde fois, avec une durée de croissance de 60 min (au lieu de 45 min).

5 La couche de Silicalite-1 formée présente une épaisseur moyenne de 1100nm et un critère d'uniformité de 0,08.

Le composite constitué d'une couche de zéolithe Silicalite-1 adhéré à la surface des cristaux de zéolithe Beta est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la 10 société Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale du composite Silicalite-1/Beta est de 50% poids.



## REVENDICATIONS

1. Catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé d'un cœur recouvert d'au moins une couche externe, le cœur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, caractérisé en ce que la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C, qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant proportionnel à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale,  $Ei_{max}$ , de la couche externe et l'épaisseur minimale,  $Ei_{min}$ , de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs  $Ei_{max}$  et  $Ei_{min}$ .
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel au moins 95 % de la surface du cœur des grains est recouvert par au moins une couche externe.
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition chimique du cœur est différente de celle de la couche externe.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la taille du cœur des grains est comprise entre 0,2 et 100 microns.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la couche externe de chaque grain est un solide microporeux cristallisé.
6. Catalyseur selon la revendication 5, dans lequel le solide microporeux cristallisé de la couche externe présente des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 2 nm.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le cœur et la couche externe sont des échantillons

REVENDICATIONS

1. Catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé d'un cœur recouvert d'au moins une couche externe, le cœur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, caractérisé en ce que la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C, qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant égal à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons, de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale,  $Ei_{max}$ , de la couche externe et l'épaisseur minimale,  $Ei_{min}$ , de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs  $Ei_{max}$  et  $Ei_{min}$ .
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel au moins 95 % de la surface du cœur des grains est recouvert par au moins une couche externe.
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition chimique du cœur est différente de celle de la couche externe.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la taille du cœur des grains est comprise entre 0,2 et 100 microns.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la couche externe de chaque grain est un solide microporeux cristallisé.
6. Catalyseur selon la revendication 5, dans lequel le solide microporeux cristallisé de la couche externe présente des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 2 nm.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le cœur et la couche externe sont des zéolithes.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est comprise entre 0,01 et 100 microns.

5 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant :

a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,

10 b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur,

c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et

d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est comprise entre 0,01 et 100 microns.

5 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant :

a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,

b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une 10 acidité partielle audit cœur,

c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et

d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

INV

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	IB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	04 00841

## TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

CATALYSEUR SOUS FORME DE GRAINS COMPORTANT UN COEUR POREUX ACIDE ENTOURE D'UNE COUCHE EXTERNE UNIFORME

## LE(S) DEMANDEUR(S) :

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

## DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b> Nom	BOUIZI	
Prénoms	Younès	
Adresse	Rue	68 avenue Robert Schuman
	Code postal et ville	[6 8 1 0 0] MULHOUSE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom	VALTCHEV	
Prénoms	Valentin	
Adresse	Rue	13 rue des Juifs
	Code postal et ville	[6 8 2 0 0] MULHOUSE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom	ROULEAU	
Prénoms	Loïc	
Adresse	Rue	79 Chemin des Pierronnières Bât F
	Code postal et ville	[6 9 3 9 0] CHARLY
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

## DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

200402040001

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
 75800 Paris Cedex 08  
 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

**INV**

Vos références pour ce dossier (facultatif)	IB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0400841
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
CATALYSEUR SOUS FORME DE GRAINS COMPORTANT UN COEUR POREUX ACIDE ENTOURE D'UNE COUCHE EXTERNE UNIFORME	

## LE(S) DEMANDEUR(S) :

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

## DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	BATS	
Prénoms	Nicolas	
Adresse	Rue	Le Panoramic
	Code postal et ville	16 9151910 POMEYS
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom	SIMON	
Prénoms	Laurent	
Adresse	Rue	Résidence Floriane, Part Dieu 9 rue St Sidoine
	Code postal et ville	16 9101013 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	111111
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
**(Nom et qualité du signataire)**

 29 janvier 2004  
 Jean-Paul NGUYEN  
 Directeur Adjoint - Propriété Industrielle

